

特開平9-21314

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

(5) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/24	Z A B		F 0 1 N 3/24	Z A B F
B 0 1 D 53/86	Z A B		B 0 1 J 23/08	A
53/94			23/10	A
B 0 1 J 23/08			F 0 1 N 3/28	Z A B Z
23/10			7/10	

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-192653

(22) 出願日 平成7年(1995)7月6日

(71) 出願人 000125934

株式会社いすゞセラミックス研究所
神奈川県藤沢市土樋8番地

(72) 発明者 河村 英男

神奈川県高座郡寒川町岡田8-13-5

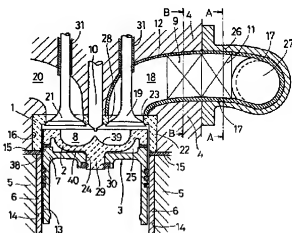
(74) 代理人 弁理士 尾仲 一宗

(54) 【発明の名称】 NO低減触媒機能を有する排気系通路の構造

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、排気系通路でバリウム化合物の触媒作用でNOを還元して低減する排気系通路の構造を提供することである。

【構成】 このNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造は、排気ポート18と排気マニホルド26との通路壁面に熱伝導率の小さいセラミックス材から成るポートライナ12及び内壁面ライナ17を配置して遮熱構造に構成する。排気ポート18と排気マニホルド26には、NOの還元触媒機能を有するバリウム化合物を含む複合セラミックスでハニカム構造に形成された排気ガス処理部材9、11を配設する。バリウム化合物は、酸素欠陥の秩序-無秩序転移を示す $Ba_3Y_4O_9$ 、 $BaLa_2O_4$ 又は $Ba_2In_2O_5$ である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリンダを構成するシリンダライナが配置されたシリンダブロック、該シリンダブロックに固定されたシリンダヘッド、前記シリンダ内を往復動するピストン、及び燃焼室からの排気ガスを排出する排気系通路を有するディーゼルエンジンにおいて、前記排気系通路を構成する排気ポートと排気マニホールドとの通路壁面を熱伝導率の小さいセラミックス材により遮熱構造として形成し、前記排気系通路にNOの還元触媒機能を有するバリウム化合物を含む複合セラミックスで多孔質通路又はハニカム構造に形成された排気ガス処理部材を配設したことを特徴とするNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造。

【請求項2】 前記バリウム化合物は、酸素欠陥の秩序一無秩序転移を示す $Ba_3 Y_4 O_9$ 、 $BaLa_2 O_5$ 又は $Ba_2 In_2 O_5$ から構成されていることを特徴とする請求項1に記載のNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造。

【請求項3】 前記排気ガス処理部材は、前記バリウム化合物を主材として SiO_2 、 $Y_2 O_3$ 、 $Al_2 O_3$ 材を含有する複合セラミックスから成る多孔質ハニカム構造に構成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載のNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造。

【請求項4】 前記排気ポート及び前記排気マニホールドの少なくとも何れか一方の通路壁面部は、NOの還元触媒機能を有するバリウム化合物を含む複合セラミックスで形成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造。

【請求項5】 NOの還元触媒機能を有するバリウム化合物を含む複合セラミックスで形成されている通路壁面部が前記排気ポートと前記排気マニホールドとの内壁面に配置されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造。

【請求項6】 ターボチャージャを持つエンジンでは、前記排気ガス処理部材は前記ターボチャージャの後流の前記排気系通路に配置されていることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造。

【請求項7】 エネルギー回収タービンを持つエンジンでは、前記排気ガス処理部材は前記エネルギー回収タービンの後流の前記排気系通路に配置されていることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、NO低減触媒機能を有する排気系通路の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、遮熱形エンジンとして、シリンダライナ上方部を有するセラミック製ヘッドライナをシリンダヘッドの内側に嵌合したものが知られている。前記ヘッドライナは、シリンダヘッド内壁部とシリンダライナ上方部とを一体に形成し、ヘッドライナの該シリンダライナ上方部を下部のシリンダライナとは別部材として形成したものである。また、ヘッドライナをシリンダヘッドに取り付けるには、位置決めリング及び上側に位置決めプレートとを有するガスケットを介してライナヘッドをシリンダヘッドに圧入、焼固め等により嵌合することによって達成している。また、シリンダヘッドとヘッドライナとの間には空気層が形成されている。上記遮熱形エンジンについては、シリンダヘッドとヘッドライナとの間には空気層が形成され、熱の逃げを少なくすることはできるが、ヘッドライナが、比較的厚肉のセラミック材料から構成されている。上記のような遮熱形エンジンとして、例えば、特開昭59-122765号公報に開示されたものがある。

【0003】一般に、ディーゼルエンジンでは、空気過剰率で燃焼されるので排気ガス中に O_2 が存在し、窒素酸化物 NO_x が多量に排出される。これに対して、ガソリンエンジンでは理論混合比で燃焼され、排気ガス中には O_2 が余り存在せず、エンジン後流に設けられた還元触媒によりNOが分解されるので、NOの問題がない。従来、ディーゼルエンジンから窒素酸化物 NO_x が外部に排出されるのを抑制するため、種々の触媒を組み込んだディーゼルパティキュレートフィルタが知られている。ところが、ディーゼルエンジンの排気ガスは、 O_2 が多量に含まれているため、触媒が機能しない欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、 $Ba_3 Y_4 O_9$ 、 $BaLa_2 O_5$ 又は $Ba_2 In_2 O_5$ のバリウム化合物（ブラウンミラライト化合物）は、温度によって酸素欠陥の秩序一無秩序転移を示す化合物として知られている。バリウム化合物は、ある温度で転移する性質を持ち、その結晶相は、斜方晶からペロブスカイト型立方晶に相転移し、この変化に伴い、無秩序化した酸素欠陥によって、イオン伝導性が著しく向上し、NOを分解する性質を持っている。即ち、 Vo^{\bullet} + $NO \rightarrow (1/2) \cdot N_2 + (1/2) \cdot O_2 + Vo^{\bullet}$ の反応が生じる。ここで、 Vo^{\bullet} はイオン化された酸素欠陥、及び Vo^{\bullet} は秩序因子である。即ち、バリウム化合物の活性により、電子イオンは、例えば、NOの還元作用を持つが、 O_2 と作用することはない。

【0005】そこで、上記バリウム化合物の作用原理を用いてNOの発生抑制に利用するため、バリウム化合物を多孔質通路又はハニカム構造等に構成してディーゼルパティキュレートフィルタを製し、該多孔質通路又はハニカム構造の中に排気ガスを通過させることにより、

NO還元を行えば、例えば、バリウム化合物をディーゼルエンジンにおける排気ガス中のNO低減のための還元触媒として機能させることができる。

【0006】即ち、バリウム化合物を用いてNOの発生を抑制する上記原理を、ディーゼルエンジンの排気系通路自体に適用し、燃焼室から放出された排気ガス中に含まれるNOを分解すれば、排気ガス中のNOを低減できるエンジンを提供できることになる。例えば、過熱形エンジンでは、排気ガスは高温でありバリウム化合物が活性化できる状態であるので、排気系通路を過熱構造に構成しておけば、該排気系通路でバリウム化合物の助けで十分にNOを還元させ、更に流速の速い排気管に配置しておけば、反応が一段と促進されるので、排気ガス中に含まれるNOを低減できることになる。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は、ディーゼルエンジンの排気系通路内でNOを還元して排気ガス中に含まれるNOを低減し、しかも、排気ガスに含まれるカーボン、HC、SO等の複合物であるバディキュレートがバリウム化合物の作用で高温状態で活性化させて吸着させ、バディキュレートを集合させて粒子径を大きくさせ、後処理でバディキュレートを容易に捕集させ、クリーンな排気ガスの放出を可能にしたNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造に関する。

【0008】この発明は、シリンダを構成するシリンダライナが配置されたシリンダブロック、該シリンダブロックに固定されたシリンダヘッド、前記シリンダ内を往復動するピストン、及び燃焼室からの排気ガスを排出する排気系通路を有するディーゼルエンジンにおいて、前記排気系通路を構成する排気ポートと排気マニホールドとの通路壁面を熱伝導率の小さいセラミックス材により過熱構造として形成し、前記排気系通路にNOの還元触媒機能を有するバリウム化合物を含む複合セラミックスで多孔質通路又はハニカム構造に形成された排気ガス処理部材を設けたことを特徴とするNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造に関する。

【0009】また、前記バリウム化合物は、酸素欠陥の秩序-無秩序転移を示す $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_3$ 、 BaLa_2O_4 又は $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_6$ から構成されている。

【0010】また、前記排気ガス処理部材は、前記バリウム化合物を主材として SiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 材を含有する複合セラミックスから成る多孔質通路又はハニカム構造に構成されている。

【0011】また、前記排気ポート及び前記排気マニホールドの少なくとも何れか一方の通路壁面部分は、NOの還元触媒機能を有するバリウム化合物を含む複合セラミックスで形成されている。

【0012】また、NOの還元触媒機能を有するバリウム化合物を含む複合セラミックスで形成されている通路壁面部分が前記排気ポートと前記排気マニホールドとの内壁

面に配置されている。

【0013】また、ターボチャージャを持つエンジンでは、前記排気ガス処理部材は前記ターボチャージャの後流の前記排気系通路に配置されている。

【0014】また、エネルギー回収タービンを持つエンジンでは、前記排気ガス処理部材は前記エネルギー回収タービンの後流の前記排気系通路に配置されている。

【0015】このNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造は、上記の構成を有するので、排気ガス中に含まれるNOは前記排気系通路の壁面に衝突してイオンと反応を促進し、前記バリウム化合物の作用によってNOを還元させ、排気ガス中のNOを低減する。また、排気ガス中のバディキュレートに前記バリウム化合物の素養によってバディキュレートの結合性を良好にして粒子径を大きくし、バディキュレートの捕集を容易に行うことができるようにする。即ち、前記排気系通路の内壁面が所定温度以上に昇温すると、NOを含む排気ガスが前記内壁面に衝突した時に、前記バリウム化合物の酸素欠陥によるイオンと反応し、NOは還元されるものであり、NOを含んだ排気ガスが衝突速度を持っていれば、NOの還元反応が速やかに起こることになる。

【0016】この排気系通路の構造において、前記バリウム化合物のブラウンミラライトである $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_3$ 及び BaLa_2O_4 は、熱エネルギーによってイオン変化の特性を有するものであるので、高温ではNOの発生は多くなるが、高温でブラウンミラライトが活性化し、NOの還元作用が活発になるので、前記排気系通路を過熱構造に構成しておけば、前記バリウム化合物の活性化を促進することができ、NOの還元作用が盛んに行われ、排気ガス中に含まれる NO_x が低減される。しかも、前記バリウム化合物の活性化ではイオン反応なので通常の触媒のように還元材が不要であり、また O_2 を分解するよりNOを分解する方がし易いので、排気ガス中に O_2 が多量に含むディーゼルエンジンでも、NOの還元が良好に行われる。即ち、ブラウンミラライトは、耐熱温度が900℃程度であり、400～500℃以上の温度によって陽イオンを作る秩序-無秩序転移を示す化合物であり、温度上昇でイオン伝導性が良くなってNOを分解する機能を持つ。

【0017】また、この排気系通路の構造において、ターボチャージャを持つエンジンでは、前記排気ガス処理部材を前記ターボチャージャの後流の前記排気系通路に配置してもよく、また、エネルギー回収タービンを持つエンジンでは、前記排気ガス処理部材を前記エネルギー回収タービンの後流の前記排気系通路に配置してもよい。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、この発明によるNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造の実施例を説明する。図1はこの発明によるNO低減触媒機

能を有する排気系通路の構造の一実施例を示す断面図、図2は排気系通路に配置された排気ガス処理部材の一実施例を示す図1の線A-A又は線B-Bにおける断面図、及び図3はディーゼルエンジンにおける燃料流量に対するトルク及び温度とNOの発生量との関係を示す線図である。

【0019】この排気系通路の構造が組み込まれたディーゼルエンジンは、シリンダブロック5、シリンダブロック5にガasket 15を介在して固定されたシリンダヘッド4、シリンダヘッド4に形成した排気ポート18と吸気ポート20、吸排気ポート18、20に配置された吸排気バルブ19、21、シリンダブロック5に形成した孔部14に底合されたシリンダライナ6、シリンダヘッド4に形成されたキャビティ16に遮熱ガasketや位置決めガasket（図示せず）を介在して配置されたヘッドライナ1、及びヘッドライナ1に形成されるシリンダ13とシリンダライナ6に形成されるシリンダ13内とを往復動するピストン3を有している。シリンダヘッド4には、吸排気バルブ19、21を上下動させるためバルブガイド31が配置され、燃料噴射ノズル10が燃焼室8に燃料を噴射するように配置されている。シリンダヘッド4に形成された排気ポート18には、その内壁面に熱伝導率の小さいセラミックス材から成る遮熱構造のポートライナ12が配置されている。シリンダヘッド4とヘッドライナ1との間には遮熱空気層（図示せず）が形成されている。

【0020】ヘッドライナ1は、シリンダ13側に形成される主室となる燃焼室8を構成する。ヘッドライナ1は、シリンダ13を構成するシリンダ上部を構成するライナ上部22とライナ上部22と一体構造のシリンダ上面を構成するヘッド下面部23とから成る。ヘッドライナ1のヘッド下面部23には、吸排気ポート18、20に対応してポート28が形成され、共に、シリンダヘッド4に配置された燃料噴射ノズル10が燃焼室8に突出するように配置されている。シリンダヘッド4の排気ポート18が開口する壁面には、排気通路27が連通するように排気マニホルド26が取り付けられている。排気マニホルド26には、その内壁面に熱伝導率の小さいセラミックス材から成る遮熱構造の内壁面ライナ17が配置されている。

【0021】ピストン3は、燃焼室8側に位置するピストンヘッド2と、ガasket 38を介在してピストンヘッド2の軸部29が取付孔24に底合してメタルフロー等で結合リング30で固定されたピストンスカート7とから構成されている。ピストンヘッド2には、燃焼室8の一部を構成するキャビティ39が形成されている。ピストンスカート7は、金属で作製されている。ピストンスカート7には、ピストンリングを装着するピストンリング溝が形成されている。ピストンヘッド2とピストンスカート7との間には、遮熱層となる遮熱空気層25が

形成されている。また、ピストン3を構成するピストンヘッド2とピストンスカート7との間には、熱伝導率の小さいガasket 40が介在している。

【0022】この排気系通路の構造においては、排気系通路を構成する排気ポート18と排気マニホルド26との通路壁面は、熱伝導率の小さいセラミックス材から成るポートライナ12と内壁面ライナ17から構成され、遮熱構造に形成されている。この排気系通路の構造は、特に、排気系通路を構成する排気ポート18と排気マニホルド26に、NOの還元触媒機能を有するバリウム化合物を含む複合セラミックスで作製したハニカム構造36（図2参照）に形成された排気ガス処理部材9、11が配設されていることである。

【0023】排気ガス処理部材9、11は、NO_xの還元触媒機能を有するバリウム化合物を主材としてSiO₂、Y₂O₃、Al₂O₃材を含有する複合セラミックスからハニカム構造に構成されている。この実施例では、バリウム化合物は、特に、所定温度において酸素欠陥の秩序一無秩序転移を示すブラウンミラライト化合物であるBa₂In₂O₅、Ba₃Y₄O₉又はBaLa₂O₉を使用することができる。複合セラミックスは、SiO₂、Y₂O₃、Al₂O₃粉末にバリウム化合物を混合して焼結して作製することができる。

【0024】この排気系通路の構造は、上記のように、排気系通路の排気ポート及び排気マニホルドをNOの還元作用を果たすバリウム化合物を含む複合セラミックスで作製されている。エンジンが駆動されると、直噴タイプが副室タイプに比較してNOの発生は多くなるが、例えば、図3に示すように、エンジン負荷Lの上昇に応じて燃料流量Qの供給が増加してトルクTが上昇し、それと共に燃焼室温度GTが上昇する。燃焼室温度GTが上昇すると、破線Bで示すように、燃料の燃焼においてNOが多量に発生することになり、NOが排気ガス中に多量に含まれることになる。ところが、この排気系通路の構造では、例えば、エンジン負荷が2/4負荷になると、燃焼室温度GTが500℃に達するが、燃焼室温度GTが500℃以上になると、温度条件でNOの還元作用を有するバリウム化合物によって燃焼ガス中のNO_xに対する還元作用が活発になり、実線Aで示すように、燃焼ガス中のNOは還元されてN₂とO₂となり、燃焼ガス中に含まれるNOは低減されることになる。即ち、エンジンの低負荷時にはNOの発生量が少ないので、複合セラミックスのNOに対する還元作用がそれほど必要でないが、エンジンの中負荷以上では複合セラミックスのNOに対する還元作用が活発になるので、燃焼ガス中のNOの発生量を低減することになる。従って、この排気系通路の構造を組み込めば、ディーゼルエンジンの作動状態にマッチしてNOの発生を抑制することができる。

【0025】次に、図4を参照して、この発明による排

気系通路の構造の別の実施例を説明する。図4は排気系通路に配置された排気ガス処理部材の一実施例を示す図1の線A-A又は線B-Bにおける断面図である。この実施例は、上記実施例と比較して排気ガス処理部材の構造が相違する以外は、同一の構成及び同一の機能を有するものである。この実施例の排気ガス処理部材9、11は、バリウム化合物を主材として、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 材を含有する複合セラミックスから、多孔質ハニカム構造37に構成されている。

【0026】又は、この発明による排気系通路の構造は、図示していないが、排気ポート18及び排気マニホルド26の排気ガスに晒される通路壁面部は、NOの還元触媒機能を有するバリウム化合物を含む複合セラミックスで形成されているものである。この実施例では、排気ポート18の通路壁面部はポートライナ12で形成してもよく、又は別体の通路壁面部を形成してもよい。また、排気マニホルド26の通路壁面部は内壁面ライナ17で形成してもよく、又は別体の通路壁面部を形成してもよい。

【0027】又は、この発明による排気系通路の構造は、図5に示すように、ターボチャージャ32を持つ燃焼エンジンでは、排気ガス処理部材33はターボチャージャ32の後流の排気系通路に配置されている。燃焼エンジンでは、ターボチャージャ32の後流の排気系通路における排気ガスでも十分に温度が高く、バリウム化合物がNO低減触媒として機能することができる。

【0028】或いは、この発明による排気系通路の構造は、図6に示すように、エネルギー回収タービン34を持つエンジンでは、排気ガス処理部材35はエネルギー回収タービン34の後流の排気系通路に配置されている。燃焼エンジンでは、エネルギー回収タービン34の後流の排気系通路における排気ガスでも十分に温度が高く、バリウム化合物がNO低減触媒として機能することができる。

【0029】

【発明の効果】この発明によるNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造は、上記のように構成されており、次のような効果を有する。即ち、このNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造は、排気ポートと排気マニホルドとの通路壁面を熱伝導率の小さいセラミックス材から燃焼構造に形成すると共に、前記排気ポートと前記排気マニホルドにNOの還元触媒機能を有するバリウム化合物を含む複合セラミックスでハニカム構造に形成された排気ガス処理部材を配設したので、排気ガス中に含ま

れるNOを排気系通路内でバリウム化合物の作用によって、排気ガス中に含まれるNOを還元して分解し、 N_2 と O_2 に変化させ、排気ガス中のNOを低減することができる。

【0030】また、このNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造では、排気ガス温度がバリウム化合物の活性温度以上であれば、該バリウム化合物の触媒機能によって排気ガス中に含まれるNOが還元され、排気ガス中に含まれるNOが低減されるので、燃焼形エンジンでは、ターボチャージャ及び/又はエネルギー回収タービンの後流の排気系通路に前記排気ガス処理部材を組み込んで排気ガス中に含まれるNOを還元させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明によるNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造の一実施例を示す断面図である。

【図2】排気系通路に配置された排気ガス処理部材の一実施例を示す図1の線A-A又は線B-Bにおける断面図である。

【図3】ディーゼルエンジンにおける燃料流量に対するトルク及び温度と NO_x の発生量との関係を示す線図である。

【図4】排気系通路に配置された排気ガス処理部材の別の実施例を示す図1の線A-A又は線B-Bにおける断面図である。

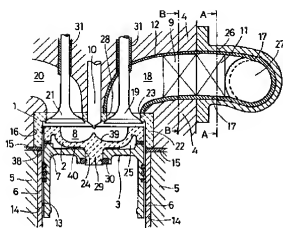
【図5】この発明によるNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造の別の実施例を示す説明図である。

【図6】この発明によるNO低減触媒機能を有する排気系通路の構造の更に別の実施例を示す説明図である。

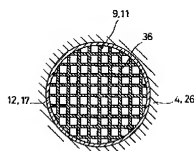
【符号の説明】

- 3 ピストン
- 4 シリンダヘッド
- 5 シリンダブロック
- 6 シリンダライナ
- 8 燃焼室
- 9、11、33、35 排気ガス処理部材
- 12 ポートライナ
- 13 シリンダ
- 17 内壁面ライナ
- 18 排気ポート
- 26 排気マニホルド
- 32 ターボチャージャ
- 34 エネルギー回収タービン

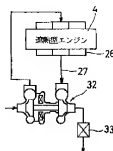
【図1】



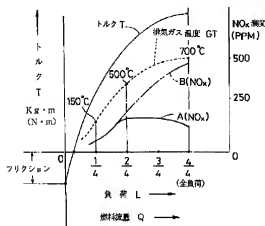
【図2】



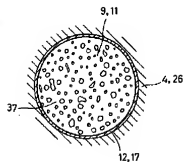
【図5】



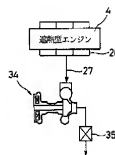
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
F 01 N 3/28
7/10

識別記号
Z A B

片内整理番号

F I
B 0 1 D 53/36

技術表示箇所

Z A B
1 0 2 D
1 0 2 H